

明 細 書

多元系被膜の製造装置と方法および多元系被膜の被覆工具

技術分野

- [0001] 本発明は、TiAlN などの2元素以上の金属成分をもつ窒化物、炭化物、硼化物、酸化物又は珪化物を従来技術よりも容易に製造することができる製造装置、製造方法、ならびに同製造方法を用いて被膜形成した被覆工具に関する。

背景技術

- [0002] 耐摩耗性、耐酸化性、耐食性あるいは外の何らかの機能を施すために製品表面を被覆する方法として、PVD (Physical Vapor Deposition) 法が知られている。

PVD法の一形態として使用される、真空蒸着法の一部とスパッタリングプロセスを組み合わせたイオンプレーティング法は、金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物等の金属化合物、又はこれらの複合物の被膜を形成する表面処理法である。この方法は、現在では、特に摺動部材および切削工具等の表面被覆法として重要である。

- [0003] 従来、TiAlN膜などの金属成分を2元素以上有する窒化物などは、もっぱらアーク法もしくはスパッタリング法により製造されている。

しかし、これらの方法では、蒸発材となる合金ターゲットが高価であり、目的の膜組成に応じた組成のターゲットを用意する必要がある。また、電磁場やターゲット保持の関係から、原料の全体を使用することは困難である。加えて、アーク法においては、不可避な未反応金属ドロップレットの付着があり、膜質がよいとは言えない。スパッタリング法は、非常に平滑な被膜を作成できる反面、一般的に成膜速度が遅い。

- [0004] これに対して、熔融蒸発型イオンプレーティング法(以後、溶解法と略記する)は、投入原料のほとんどを蒸発させることができ、原料金属の利用率が高いという利点がある。このため、原料単価の高い金属や、加工が困難な金属を原料にした場合に特に有利である。しかしながら、従来の溶解法は、融点の著しく異なる2種類以上の金属原料を均一に蒸発させることが困難であった。

- [0005] 例えばTiとAlのように、融点が大きく異なる2種類以上の金属元素を従来の方法で同一のるつぼ中で熔融させた場合、融点の低いAlが優先的に熔融蒸発し、次いでT

iが蒸発する。そのため、得られる被膜の組成は融点の差に依存して、母材側の被膜は低融点金属の割合が多く、表層に向かって高融点金属の割合が多い膜となる。

このように、従来の方法では、2種類以上の金属元素で被膜形成する場合、その組成分布はもっぱら融点に依存して、膜厚方向に対して被膜の組成を制御することは難しい。母材側の被膜に対して高融点金属の割合を多くして、かつ、表面側の被膜に対して低融点金属の割合を多くするという制御は、ほとんど不可能であった。

[0006] かかる課題を克服するため、例えば実開平6-33956号公報(図1)に見られるように、イオンプーイティング装置に複数の蒸発源を装着するなどの方法が採られてきた。

しかしながら、複数の蒸発源を設けるには、電源装置の追加などが必要である。また、溶解法における成膜速度は被蒸着物に対する蒸発源の距離や位置関係などに依存するが、複数の蒸発源を使用する場合、被蒸着物と複数の蒸発源との位置関係を均一にすることは難しい。そのため、組成の均一な被膜を得ることはほとんど不可能である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、TiAlNなどの融点の大きく異なる金属成分を持つ多元系被膜を、異なる金属の各成分が全膜厚にわたって所望の割合で分布するなど膜質良く形成することが望まれる。また、目的の膜組成に厳密に一致させる必要がなく、目的の膜組成にほぼ近い金属成分を持つ原材料合金を使用して、ほぼその全体を有効に使用できる、原料利用効率の高い被膜形成が好ましい。

本発明は、そのような多元系被膜形成を実現する製造装置、製造方法および同方法を用いて被膜形成した工具を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明による多元系被膜の製造装置および方法では、少なくとも2種類以上の金属もしくは金属間化合物を含む合金を蒸発原料とし、電界または磁界により収束されたプラズマを用いて原料を単一のルツボ又はハースから溶解・蒸発させる。この時、原料を溶融・蒸発させるに必要な最初の電力を供給し、所定時間を置いて前記最初

の電力より順次増大した電力を、必要な最大の電力供給に至るまで繰り返し供給して、未溶融部位を順次溶解させる。また、原料を蒸発させるに必要な最初のプラズマ領域にプラズマを収束させ、次いで最初のプラズマ領域よりプラズマを順次移動・拡大せしめて最大のプラズマ領域に至るまで連続的に順次移動・拡大させて、未溶融部位を順次溶解させる。

[0009] 上記構成によると、被覆処理中に溶融部位を拡大させて、融点の低い金属を補うことができる。

その為、出発原料の組成と未溶融部位の溶解速度を制御することにより、TiAlN等の融点の大きく異なる金属の各成分が全膜厚にわたって所望の膜組成分布を持った膜質の良い被膜を得ることが可能である。蒸発原料は、目的の膜組成に厳密に一致させる必要はなく、目的の膜組成にほぼ近い、金属成分を持つ原材料合金を使用することができる。また、原料はほぼその全体を有効に使用できるので、原料利用効率が高い。

[0010] 本発明による被膜工具は、高速度工具鋼、ダイス鋼、超硬合金およびサーメット等を切削工具基材とし、この基材上に、上記発明方法により、複数の金属元素を含む窒化物、炭化物、硼化物、酸化物または珪化物被膜を形成する。

このようにして、所望の膜組成分布を持つ優れた被膜を有する被覆工具を得ることができる。

発明の実施の形態

[0011] 続いて、本発明を、実施例に基づいて詳細に説明する。先ず、本発明に至る経緯を述べる。

発明者らは、溶解原料として50gのTiAl合金を用いて、一般的なTiN被膜を得る条件で、TiAlN膜の形成を試みた。この時、TiAl合金は、溶融開始から数分以内に全体が溶融した。その結果得られた被膜は、母材側でAlが多く、表層にいくにしたがってTiの割合が多い組成であった。これは、Alの方がTiよりも融点が高く、優先的に溶解原料から蒸発するためであり、最初に形成される被膜は必然的にAlの割合が多くなる。

[0012] さらに被覆処理を継続すると、原料中のAlが枯渇して、Tiの割合が多い被膜が最

も外側に形成された。こうして得られた被膜は、TiN膜と比較して被膜硬度が低く、密着性も悪い膜であった。

そこで、発明者らは、蒸発によって枯渇するAlを補給することを考えて、溶解原料へのAlの追加投入実験などを行ってきたが、熔融蒸発とAl補給のバランスを取ることが難しく、満足する結果は得られなかった。

[0013] 従来技術では、原料を溶解するために使用する電力は、溶解の開始時を除いて、最初に最適と選択されたほぼ一定の電力で制御するのが一般的である。

発明者らは、この電力を、溶解中に、所定時間を置いて段階的に増大させることで、未熔融部位が新たに熔融し始めて、未熔融部位に含まれる低融点金属を被膜に補充することができるのではないかと推論し、幾多の実験を重ねた結果、このことを実証できた。

[0014] さらに、従来技術では、プラズマを収束させている電界または磁界を制御して未熔融部位を溶解することでも、原料を溶解するために使用するプラズマ領域は、溶解開始をのぞけば、最初に最適と選択されたほぼ一定プラズマ領域で制御するのが一般的である。

発明者らは、このプラズマ領域を、プラズマを順次移動・拡大せしめて、最初の領域より最大のプラズマ領域に至るまで連続的に移動・拡大させるプラズマ制御を行うことにより、同様の効果を得ることができるのではないかと推論し、幾多の実験を重ねた結果、このことを実証できた。

[0015] 本発明は、このような発明者らの知見に基づいている。

本発明の実施例による製造装置は、少なくとも2種類以上の金属もしくは金属間化合物を含む合金を蒸発原料とし、この原料を溶解・蒸発させて、多元系被膜を形成する。製造装置は、図1に示すように、被覆する部材すなわちワーク2を収容する真空容器1と、この容器内に設けた、原料4を入れる単一のルツボないしハース3とを有する。装置にはさらに、ルツボへ電力を供給してアーク放電を行わせ、その熱とプラズマ7により原料を蒸発化・イオン化するための、HCDガン(Hollow Cathode Gun: ホロー陰極ガン)5を含む電力供給装置6と、原料を蒸発させる際にプラズマを収束させる磁界を制御する電磁コイル8を含んだプラズマ制御装置9とが設けられている。

- [0016] 本実施例の製造装置は、電力供給装置6とプラズマ制御装置9を除いて、熔融蒸発型イオンプレーティング法による従来装置と同様な構成でよく、同様な構成部分はこれ以上の説明を省略する。

電力供給装置6は、供給する電力を次第に増大させて、原料の未熔融部位を順次に溶解させる順次増大電力供給方式である。

本実施例では、電力供給装置6は、原料を蒸発させるに必要な2000Wの電力を最初に供給する。装置はその後、直前に供給した電力より300W増大した電力を、1分の所定時間を置いて供給する。こうして、300Wずつ増大した電力が、必要な最大電力8000Wに至るまで繰り返して供給され、未熔融部位を順次溶解させる。

- [0017] プラズマ制御装置9も同様に、原料を蒸発させる際にプラズマを収束させるための磁界の制御を変える構成である。

本実施例では、プラズマ制御装置9は、先ず、原料を蒸発させるに必要な最初のプラズマ領域、原料のほぼ中心の直径10mmの領域、にプラズマを収束させる。装置はその後、直前のプラズマ領域よりプラズマを順次移動・拡大させる制御を行う。こうして、プラズマは、原料のほぼ全部にわたる直径40mmの最大プラズマ領域に至るまで、連続的に順次移動・拡大して、未熔融部位を順次溶解させる。

- [0018] 本発明の方法により被膜形成した工具の例を、次に示す。

[例1]

蒸発原料として、目的の膜組成にほぼ近い金属成分を持つ直径40mmのTiAl合金板を用いた。この原料をルツボ(ハースでもよい)に入れ、加熱およびクリーニングを行った後に、約1Paのアルゴン窒素混合雰囲気中で熔融蒸発させた。この時、溶解原料上面のプラズマビーム径が10mm程度となるよう収束させたHCDガンを用いた。こうして得た原料蒸気により、予め下地としてTiCNコーティングを施してあるハイスドリルおよび超硬エンドミルにTiAlN被膜を成膜した。

- [0019] この時のプラズマ出力は2000Wから8000Wまで毎分300Wずつ20分にわたり上昇させた。同時に、プラズマビーム径を、ほぼ直径40mmのTiAlN合金板の全部を最終的に覆うように、20分にわたり連続的に順次移動・拡大させるプラズマ制御を行い、未熔融部位を順次溶解させた。

得られたハイスドリルによる切削試験の結果を表1(項目名:ドリル寿命)に示す。この試験は、ハイスドリルを折損寿命まで切削に使用したものである。

(ハイスドリル切削条件)

工具: $\phi 6$ ハイスドリル

切削方法: 穴あけ加工、各5本切削

被削材: S50C(硬さ210HB)

切削速度: 40m/min、送り: 0.1mm/rev

切削長さ: 20m(貫通穴)、潤滑剤: 乾式(無し)

[0020] [表1]

	膜厚 * μm	膜硬さ HV0.05	ドリル寿命 (穴)	エンドミル 逃げ面摩耗 $V_B(\text{mm})$	酸化厚さ μm	
TiCN+TiAlN (溶解法)	表層 0.9 下地 1.7	3300	852	0.05	0.4	本発明
TiCN (溶解法)	2.1	2800	416	17m 中断	全酸化	比較例
TiCN+TiAlN (アーク法)	表層 1.2 下地 1.9	3800	489	0.08	0.6	比較例

* 膜厚は同時装着したハイステストピース(SKH51, $R_a \leq 0.2 \mu\text{m}$)でのカロテスト法(擦過痕法)による計測値

[0021] 表1から明らかなように、本発明に係る硬質被膜ハイスドリルは、従来例と比較してほぼ倍と、寿命が非常に長くなった。これは、溶解法ではドロップレットの生成がほとんどなく、表面粗さが小さいためである。

本発明では、TiAlN等の融点の大きく異なる金属成分を持つ多元系被膜は、異なる金属の各成分が全膜厚にわたり所望の被膜分布となるなど膜質の良いものとなった。また、蒸発原料は、目的の膜組成に厳密に一致させる必要がなく、目的の膜組成にほぼ近い金属成分を持つ原材料合金を使用して、ほぼその全体を有効に使用できるので、原料利用効率が低い。

[0022] [例2]

例1の条件で超硬インサート(A30)上にコーティング処理を実施し、大気中で900℃に1時間加熱保持した後、表面の酸化層の厚さを測定した結果を、表1中に併記した(項目名:酸化厚さ)。アーク法(従来例)と比較してドロップレットなどの被膜欠陥

が少ないために、酸化の進行が遅く、酸化層の厚さも薄くなる(耐酸化性が向上する)ことがわかる。

[0023] [例3]

例1の条件であらかじめTiCN膜を被覆処理した超硬エンドミルにTiAlN被膜を被覆した。超硬エンドミルは切削長40m 時での逃げ面摩耗幅を測定し、この結果を表1に併記している(項目名:エンドミル逃げ面摩耗)。切削諸元を次に示す。

(超硬エンドミル切削条件)

工具: $\phi 10$ 超硬2枚刃スクエアエンドミル

切削方法:側面切削ダウンカット

被削材:SKD61(硬さ53HRC)

切り込み:軸方向10mm、径方向0.2mm

切削速度:314m/min、送り:0.07mm/刃

切削長:40m、潤滑剤:無し(エアーブロー)

超硬エンドミルではアーク法により成膜したTiAlN膜より約10%優れた耐摩耗性を示し、優れたTiAlN被膜となった。被膜の成分自体は同等であるため、ドロップレットの低減による耐酸化性の向上が寄与していると考えられる。

[0024] [例4]

例1の条件で請求項の範囲の各種コーティングしたホブを、乾式で $V=200\text{m/min}$ 、 $f=2.2\text{mm/rev}$ 、切削長80m切削した後の摩耗量の観測結果を、表2に示す。本発明による、溶解法で作成したTiAlNを施したホブは、アーク法で作成したTiAlNのそれと比べて、クレータ摩耗が約30%程度減少し、逃げ面摩耗が約8%程度減少し、極めて良好な耐摩耗性を有するものとなった。

[0025] [表2]

	膜厚 * μm	クレータ摩耗 KT (μm)	逃げ面摩耗 VB (μm)	
TiCN+TiAlN (溶解法)	表層 0.9 下地 1.7	8	120	本発明
TiCN+TiAlN (アーク法)	表層 1.2 下地 1.9	12	130	比較例

* 膜厚は同時装着したハイステストピース(SKH51, $R_a \leq 0.2\mu\text{m}$)でのカロテスト法(擦過痕法)による計測値

[0026] 以上、本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明はこの特定の形態のみに限定されるものでなく、添付の請求の範囲内で、説明した形態を種々に変更することができ、或いは本発明が別の形態を採ることも可能である。

例えば、実施例ではプラズマの収束制御に磁界を利用しているが、電界を用いても良いことは云うまでもない。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、本発明の実施例による多元系被膜の製造装置の全体構成を示す概略図である。

請求の範囲

- [1] 少なくとも2種類以上の金属もしくは金属間化合物を含む合金を蒸発原料(4)とし、電界または磁界により収束されたプラズマ(7)を用いて原料を単一のルツボ又はハース(3)から溶解・蒸発させる溶融蒸発型イオンプレーティング法により多元系被膜を製造する装置であって、前記原料を溶解・蒸発させるための電力供給装置(6)と、前記電界または磁界を制御するプラズマ制御装置(9)とを有する製造装置において、

前記電力供給装置(6)は、前記原料(4)を蒸発させるに必要な最初の電力を供給し、所定時間を置いて前記最初の電力より順次増大した電力を、必要な最大の電力供給に至るまで繰り返し供給して、未溶融部位を順次溶解させるようにした逐次増大電力供給装置であり、

前記プラズマ制御装置(9)は、前記原料(4)を蒸発させるに必要な最初のプラズマ領域にプラズマ(7)を収束させるためのプラズマ制御と、前記最初のプラズマ領域よりプラズマを順次移動・拡大せしめて最大のプラズマ領域に至るまで連続的に順次移動・拡大させるプラズマ制御を行い、未溶融部位を順次溶解させるようにしたことを特徴とする、多元系被膜の製造装置。

- [2] 少なくとも2種類以上の金属もしくは金属間化合物を含む合金を蒸発原料(4)とし、電界または磁界により収束されたプラズマ(7)を用いて原料を単一のルツボ又はハース(3)から溶解・蒸発させる多元系被膜の製造方法において、

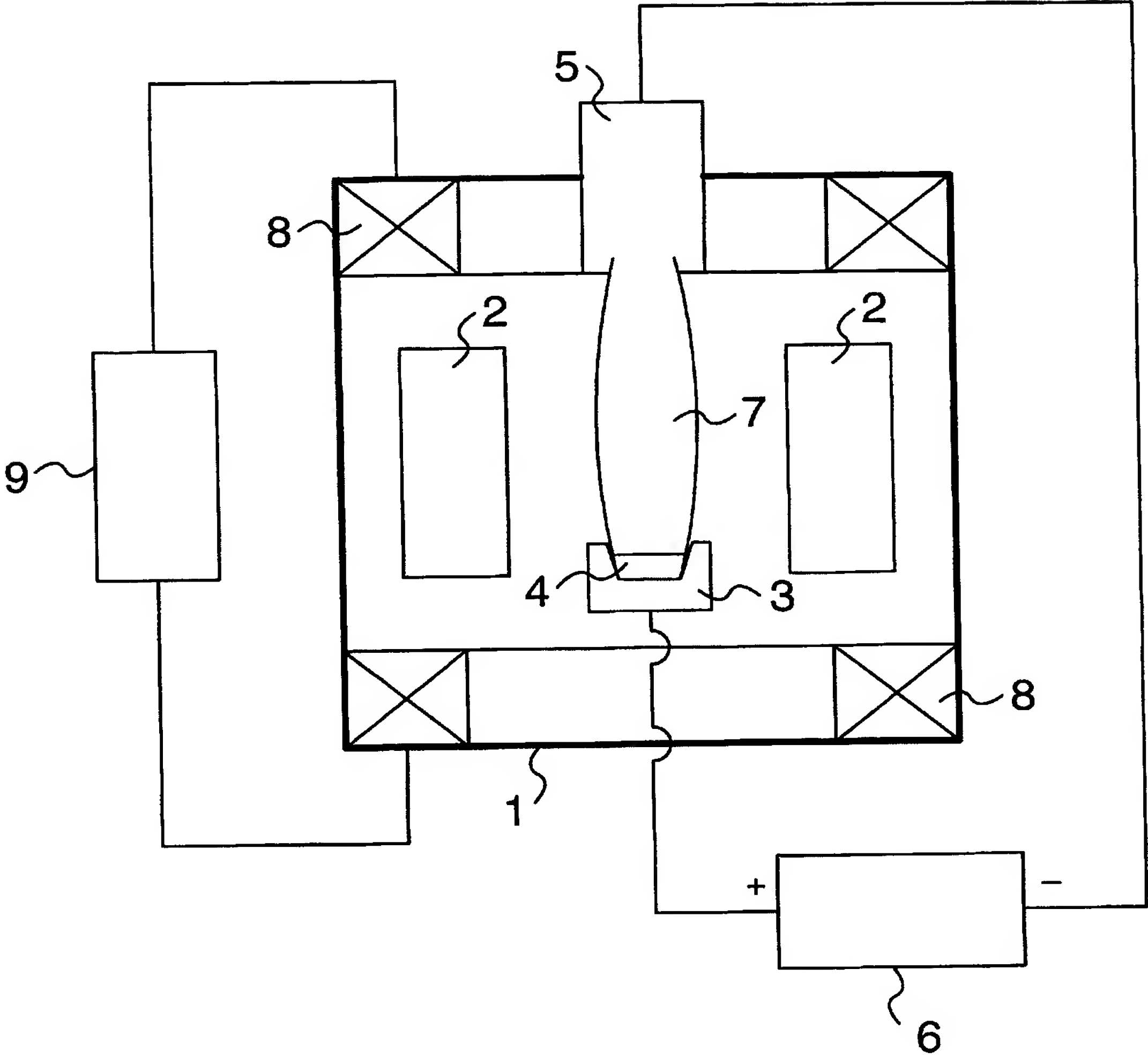
前記原料(4)を蒸発させるに必要な最初の電力を供給し、所定時間を置いて前記最初の電力より順次増大した電力を、必要な最大の電力供給に至るまで繰り返し供給して、未溶融部位を順次溶解させることと、

前記原料(4)を蒸発させるに必要な最初のプラズマ領域にプラズマ(7)を収束させ、次いで前記最初のプラズマ領域よりプラズマを順次移動・拡大せしめて最大のプラズマ領域に至るまで連続的に順次移動・拡大させて、未溶融部位を順次溶解させることを特徴とする、多元系被膜の製造方法。

- [3] 高速度工具鋼、ダイス鋼、超硬合金およびサーメット等の切削工具基材と、請求項2の方法により前記基材上に形成された、複数の金属元素を含む窒化物、炭化物、

硼化物、酸化物または珪化物被膜とを有する被覆工具。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/32, B23B27/14, B23B51/00, B23P15/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C14/00-C23C14/58, B23B27/00-29/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT: ion plating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-101160 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 April, 1990 (12.04.90), Page 13, lower left column, lines 13 to 19; page 4, upper right column, lines 12 to 19; Fig. 5 (Family: none)	1-3
A	JP 03-193868 A (Toyota Motor Corp.), 23 August, 1991 (23.08.91), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 62-211376 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 September, 1987 (17.09.87), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2004 (01.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-212712 A (ShinMaywa Industries, Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims (Family: none)	1-3
A	JP 06-264225 A (ULVAC Japan Ltd.), 20 September, 1994 (20.09.94), Full text (Family: none)	1-3
A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 008121/1993 (Laid-open No. 065466/1994) (Chugai Ro Co., Ltd.), 16 September, 1994 (16.09.94), Full text (Family: none)	1-3
A	Ayako KIMURA et al., Hot-pressed Ti-Al targets for synthesizing $Ti_{1-x}Al_xN$ films by the arc ion plating method, THIN SOLID FILMS, 2001, Vol.382, pages 101 to 105	1-3
A	JP 2001-001202 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C23C14/32, B23B27/14, B23B51/00, B23P15/28			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C23C14/00-C23C14/58, B23B27/00-29/34			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2004年			
日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JOIS, SCIENCE DIRECT: ion plating			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 02-101160 A (旭硝子株式会社) 1990. 04. 12, 第3頁左下欄第13~19行、第4頁右上欄第12~19行、図5 (ファミリーなし)	1-3	
A	JP 03-193868 A (トヨタ自動車株式会社) 1991. 08. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3	
A	JP 62-211376 A (三菱電機株式会社) 1987. 09. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-3	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		の日の後に公表された文献	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01. 10. 2004		国際調査報告の発送日 26.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP), 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕	4G 3028
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-212712 A (新明和工業株式会社) 2002. 07. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 06-264225 A (日本真空技術株式会社) 1994. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3
A	日本国実用新案登録出願 05-008121 号 (日本国実用新案登 録出願公開 06-065466 号) の願書に添付した明細書及び図 面の内容を記録した CD-ROM (中外炉工業株式会社) 1994. 09. 16, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3
A	AYAKO KIMURA, et al., Hot-pressed Ti-Al targets for synthesizing Ti _{1-x} Al _x N films by the arc ion plating method, THIN SOLID FILMS, 2001, Vol. 382, p. 101-105	1 - 3
A	JP 2001-001202 A (日立ツール株式会社) 2001. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3